

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-204040**
(43)Date of publication of application : 10.09.1986

(51)Int.Cl. **B01J 27/053**
B01D 53/36

(21)Application number : **60-041922** (71)Applicant : **UBE IND LTD**
(22)Date of filing : **05.03.1985** (72)Inventor : **NINOMIYA KOHEI**
ITO SHIGERU
IMAURA MITSUO

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PURIFYING NITROGEN OXIDES**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the catalyst for reducing and purifying nitrogen oxides effectively for a long period of time by using a titanic acid slurry whose content of water-soluble group is lower than a certain amount against titanium dioxide as titanic acid of the catalyst for purifying nitrogen oxides.

CONSTITUTION: In case of producing the catalyst for purifying nitrogen oxides consisting of water-soluble vanadyl sulfate, barium sulfate and titanium compounds, the titanic acid slurry whose content of water-soluble sulfate group is ≤ 50 mg, preferably ≤ 30 mg, most preferably ≤ 10 mg based on 1 g titanium dioxide expressed in terms of titanium dioxide is used as titanic acid. When using the titanic acid slurry whose content of water-soluble sulfate group is low, titanic acid does not flocculate and in case of preparing the catalyst titanic acid disperses. Consequently, even if said catalyst is applied in a high-temperature exhaust gas, its SO_2 -oxidizing activity is low and said catalyst maintains stably its high NO_x -removing activity for a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

mg
 ≤ 50 ~~mg~~ Vanadyl SO_4 $\leq 4.8 \text{ wt\%}$
based on 1g TiO_2
+ BaSO_4 $\sim 4.8 \text{ wt\%}$
 VO_2SO_4
10-40 wt% H_2Ti (titanic acid)
as TiO_2
+ BaSO_4

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

XP-002239985

AN - 1986-281069 [43]

AP - JP19850041922 19850305; JP19850041922 19850305

CPY - UBEI

DC - E36 J04

DR - 1784-U

FS - CPI

IC - B01D53/36 ; B01J27/05

MC - E31-H01 J01-E03F J04-E04 N01-B 03-B N03-C

M3 - [01] C107 C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C807 M411 M750

M903 M910 N163 N514 Q431 Q436

- [02] A256 A422 A423 A940 C108 C307 C500 C540 C550 C730 M411 M730 M903 Q421

PA - (UBEI) UBE IND LTD

PN - JP61204040/A 19860910 DW19864 009pp

- JP3008820B B 19910207 DW199110 100pp

PR - JP19850041922 19850305

XA - C1986-121332

XIC - B01D-053/36 ; B01J-027/05

AB - J61204040 The catalyst consisting of barium sulphate, and titanium compounds of water insol. vanadyl sulphate, acid or ammonium sulphate, barium is produced by admixing sulphuric soln. of vanadium compounds, Vanadium sulphate, and titanilic acid with a pentavalent vanadium compounds. Vanadium compounds are prepared by reducing agent to less than pentavalent compounds; drying and calcining the resulting slurry. A titanilic acid slurry containing less than 50 (30) mg of water soluble sulphate ions; SO₄-2, with 1 g TiO₂ is used as the titanilic acid source. Preferred titanilic acid concentration in the slurry is 10-40 wt.% as TiO₂.

- ADVANTAGE - The catalyst can efficiently remove NO_x at temperature over 380 deg.C e.g. at over 90% over an extended period of time, e.g. over 2000 hrs. Only a small amount of SO₂ is oxidised by the catalyst, e.g. 0.7-2.1% at 380 deg.C. (9pp Dwg.N 0/0)

IW - PRODUCE NITROGEN OXIDE PURIFICATION CATALYST CONTAIN VANADYL SULPHATE
BARIUM SULPHATE TITANIUM COMPOUND MIX SULPHURIC ACID AMMONIUM SULPHATE
TITANIC ACID VANADIUM COMPOUND

IKW - PRODUCE NITROGEN OXIDE PURIFICATION CATALYST CONTAIN VANADYL SULPHATE
BARIUM SULPHATE TITANIUM COMPOUND MIX SULPHURIC ACID AMMONIUM SULPHATE
TITANIC ACID VANADIUM COMPOUND

NC - 001

OPD - 1985-03-05

ORD - 1986-09-10

PAW - (UBEI) UBE IND LTD

TI - Prod'n. of nitrogen oxide purification catalyst - containing vanadyl sulphate, barium sulphate, titanium compounds by admixing sulphuric acid, ammonium sulphate and titanilic acid and vanadium compounds.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-204040

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月10日

B 01 J 27/053
B 01 D 53/36

102

7059 4G
8516 4D

審査請求 有 発明の数 1 (全1頁)

⑮ 発明の名称 窒素酸化物浄化用触媒の製法

⑯ 特 願 昭60-4192

⑰ 出 願 昭60(1985)3月5日

⑱ 発 明 者 二 宮 康 平 宇部 大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究
所内
⑲ 発 明 者 伊 藤 茂 宇部 大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究
所内
⑳ 発 明 者 今 浦 三 男 宇部 大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究
所内
㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部 西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物浄化用触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) バナジウム原子価が5価のバナジウム化合物を還元性物質および希酸の存在下に還元してバナジウム原子価を5価より小さい原子価に還元したバナジウム化合物の溶液に、硫酸または硫酸アンモニウム塩、硫酸バリウムおよびチタン酸を混合したスラリーを乾燥、焼成して、水に不溶性の硫酸バナジル、硫酸バリウムおよびチタン化合物からなる窒素酸化物浄化用触媒を製造する方法において、チタン酸として、二酸化チタン換算で二酸化チタン(TiO_2)1gに対して水溶性硫酸根(SO_4^{2-})の含有量($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)が50ppm以下のチタン酸スラリーを使用することを特徴とする窒素酸化物浄化用触媒の製法。

(2) チタン酸スラリーの水溶性硫酸根の含有量が50ppm以下である特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒の製法。

(3) バナジウム化合物の希酸に硫酸または硫酸アンモニウム塩、硫酸バリウムおよびチタン酸スラリーを混合したスラリーのpHが、2~8である特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒の製法。

(4) 混合したスラリーのpHが、5~7である特許請求の範囲第3項記載の窒素酸化物浄化用触媒の製法。

(5) チタン酸スラリーのチタン酸濃度が、二酸化チタン(TiO_2)換算で10~40重量%である特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒の製法。

(6) チタン酸スラリーが、硫酸法により製造したチタン酸水スラリーである特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水に不溶性の硫酸バナジル($\beta\text{-VOSO}_4$)、硫酸バリウムおよびチタン化合物からなる窒素酸化物浄化用触媒の製法に関する。

更に詳しくは、本発明は、固定燃焼装置から排出される窒素酸化物を含有する排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの如き還元性物質の存在下に還元浄化する際に、排ガス中に共存する硫黄酸化物やダスト等によるトラブルを防止でき、380°Cをとえるような高温の排ガス中の窒素酸化物でも長期間にわたって効率よく還元浄化することができる耐久性のすぐれた窒素酸化物還元浄化用触媒の製法に関するものである。

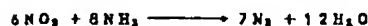
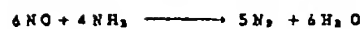
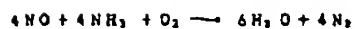
(従来の技術)

重油や石炭等を使用するガイラ、発電所、製鉄所などをはじめ、各種工場の固定燃焼装置から排出される一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)などの窒素酸化物(NOx)、さらにはNOxとともに二酸化硫黄(SO₂)、三酸化硫黄(SO₃)などの硫黄酸化物(SOx)やダストを含有した排ガス中のNOxを、次式に示すようにアンモニアの如き還元性物質の存在下に還元して浄化する方法およびその際に使用する窒素酸化物還元浄化用触媒については、すでに多数知られている。

SOx性および寿命の点で比較的すぐれた触媒であるが、排ガス中のダストなどの付着により汚染された触媒を水洗により再生しようとした場合や運転中に水が触媒にかかったりした場合など触媒成分が溶出したり、触媒が崩壊したりしてしまうという難点がある。

例えば特開昭51-103869号公報の特許請求の範囲には、非常に多くの金属硫酸塩触媒についての記載があるが、この公報に記載の触媒は、その第3ページ、左欄、第20行〜同ページ、右欄、第6行の触媒調製時に焼成する必要はなく、触媒成分も水洗によって容易に分離できるとの記載からも明らかであるように、触媒の耐水性において大きな難点があり、水洗によって触媒を再生しようとする、触媒が崩壊したり、触媒成分が溶出してしまうりする。

また特開昭57-30532号公報、特開昭59-350号公報等には、チタン化合物をケイ素化合物で処理して焼成し、チタンおよびケイ素系の担体を調製した後、バナジウム等の触媒成分を担持させて



代表的な窒素酸化物浄化用触媒としては、鉄、銅、バナジウムなどの酸化物を触媒成分とし、これらをアルミナ、チタニアなどの担体に担持させたものがある。これらの触媒でもV₂O₅-TiO₂触媒は、低温(300°C前後)でNOx除去活性が高く、耐SOx性も大きく、すぐれた触媒であるが、SO₂をSO₃に酸化する活性(SO₂酸化活性)が大きいため、SO₂が多量に触媒上で生成し、これが添加した還元性物質のアンモニアと結合して触媒表面に蓄積したり、熱交換器や煙道などに酸性硫酸アンモニウムのような硫黄化合物が付着堆積したりして、触媒の劣化、装置の腐蝕などをはじめ、種々の運転上のトラブルを引き起こすという欠点がある。

また担体および/または触媒成分として金属硫酸塩を使用した窒素酸化物浄化用触媒についてもすでに多数知られている。これらの触媒は、耐

再度焼成した触媒が記載されている。これらの触媒は、その調製法が複雑であり、また長期間にわたってのNOx除去活性が十分でなかったりし、工業的見地からみると改良の余地がある。

本出願人の出願に係る特開昭56-32020号公報(西ドイツ公開特許公報第2842147号)には、硫酸バリウムと水に不溶性の硫酸バナジルとからなる触媒が記載されている。該公報に記載の触媒は、耐水性および耐SOx性にすぐれ、SO₂をSO₃に酸化する活性(SO₂酸化活性)が低く、比較的低温でNOx除去活性が高いという特長を有している。また、特開昭59-59249号公報には、バナジウムの原子価が5価のバナジウム化合物に水の存在下で還元性物質を加えてバナジウムの原子価を4価に還元したバナジウム化合物の溶液、硫酸または硫酸のアンモニウム塩、硫酸バリウム、および水酸化チタンを混合した後、焼成することを特徴とするチタン化合物、硫酸バリウムおよび水に不溶性の硫酸バナジルからなる窒素酸化物還元浄化用触媒の製法が記載されている。該公報に記

載の方法による触媒は、 NH_3/NO (モル比) を 1 以下にして $300 \sim 340^\circ\text{C}$ で排ガスを処理した場合の NO_x 除去活性が高く、脱硝後の排ガス中に残留するアンモニウムも少なく、 SO_2 酸化活性も低いという特長を有している。

前記特公昭56-32020号公報、特開昭59-59249号公報などに記載の水に不溶性の硫酸バナジルを含有する触媒は、前記したようなすぐれた特長を有しているが、高温条件下、例えば排ガス温度が 380°C をこえるような高温下での長期間にわたる NO_x 除去活性や SO_2 酸化活性に難点があり、この点さらに改良の余地がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

燃焼装置の種類や脱硝装置のとりつけ位置などによっても被処理排ガスの温度は異なるが、近年は高温条件下、例えば $380^\circ\text{C} \sim 420^\circ\text{C}$ 程度の高温度の、 NO_x とともに SO_2 、ダスト等を含有する排ガス中の NO_x 除去が要求されることが多い。

従来公知の触媒のなかには、 SO_2 酸化活性が低く、 NO_x 除去活性も高い触媒についての提案はあ

るが、前記したような高温条件下での NO_x 除去に適用した場合、 NO_x 除去活性が低かったり、 SO_2 酸化活性が大きかったりする。

本発明は、高温の排ガス中の NO_x の除去に適用しても SO_2 酸化活性が低く、長期間にわたって高い NO_x 除去活性を安定して持続させることができる高温特性のすぐれた NO_x 浄化用触媒の製法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、本出願人の出願に係る前記特公昭56-32020号公報、特開昭59-59249号公報で提案された水に不溶性の硫酸バナジルおよび硫酸バリウムからなる触媒、水に不溶性の硫酸バナジル、硫酸バリウムおよびチタン化合物からなる触媒の前記特長を高温の排ガス中の NO_x 除去においても十分に発揮させることができるようにさらに研究を行った結果、本発明に到った。

本発明は、バナジウムの原子価が5価のバナジウム化合物を還元性物質および溶媒の存在下に還元してバナジウムの原子価を5価より小さい原子

価に還元したバナジウム化合物の溶液に、硫酸または硫酸のアンモニウム塩、硫酸バリウムおよびチタン酸を混合したスラリーを乾燥、焼成して、水に不溶性の硫酸バナジル、硫酸バリウムおよびチタン化合物からなる窒素酸化物浄化用触媒を製造する方法において、チタン酸として、二酸化チタン換算で二酸化チタン (TiO_2) 1g に対して水溶性硫酸根 (SO_4^{2-}) の含有量 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) が50ppm以下のチタン酸スラリーを使用することを特徴とする窒素酸化物浄化用触媒の製法に関するものである。

本発明において、チタン酸スラリーは水溶性硫酸根 (SO_4^{2-}) 含有量が、スラリー中のチタン酸を二酸化チタン (TiO_2) に換算して二酸化チタン1g に対して50ppm以下、好ましくは30ppm以下、特に10ppm以下のチタン酸スラリーが用いられる。チタン酸は比表面積が普通 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きく、また一次粒子の平均径が $30 \sim 50 \text{ \AA}$ と小さく、凝集しやすいため、チタン酸を均一に分散させ、目的とする触媒性能を発現させるためにはチタン

酸はチタン酸スラリー、好ましくは水スラリーとして用いる必要がある。また水溶性硫酸根含有量が多いと、水溶性硫酸根がチタン酸の凝集を助長させ、触媒調製時にチタン酸の分散を妨げ、触媒活性成分である水に不溶性の硫酸バナジルを均一に担持させることができないので、チタン酸スラリーは必要に応じて水で十分に洗浄して水溶性硫酸根含有量の少ないチタン酸スラリーを用いる必要がある。チタン酸スラリーを混合する際チタン酸スラリーにかえて乾燥したものをを用いたり、水溶性硫酸根含有量の多いものを用いたりすると、長期における NO_x 除去活性が低下したり、 SO_2 酸化活性が大きくなったりするので好ましくない。

チタン酸スラリーは、四塩化チタンや硫酸チタンのようなチタン塩類を中和加水分解または熱加水分解することによって得られるチタン酸を乾燥せずに水で十分に洗浄したチタン酸を主成分とするチタン酸水スラリーが好適であり、特に硫酸法により製造したチタン酸水スラリーが好適である。チタン酸スラリーの濃度は、二酸化チタン換算で

10~40重量多、好ましくは15~30重量多のものを用いるのが、チタン酸の分散性がよく、触媒の高温特性もよくなるので好適である。濃度が高すぎるとチタン酸の分散性が悪くなりやすく、また濃度が低すぎると触媒の焼成に要する熱が多くなる。

(作用)

本発明において、高温条件下でも SO_2 酸化活性が低く、 NO_x 除去活性を長期にわたって高く維持できる触媒が得られる機構は十分解明されていないが、水溶性硫酸根含有量の少ないチタン酸スラリーを使用すると、チタン酸の分散がよくなり、熱的に不安定なチタン酸のシンタリングが、比表面積は小さいが熱的に安定な硫酸バリウムによって抑えられるとともに触媒成分である水に不溶性の硫酸バナジルが硫酸バリウムおよびチタン酸に均一に分散担持されるため、チタン酸の比表面積が大きいという特長および熱的に安定であるという硫酸バリウムの特長が十分に生かされることに起因しているのではないかと考えられる。

バナジウム化合物を加えて還元する方法で行ってもよい。溶媒としては、5価のバナジウム化合物および還元性物質を溶解するものであればよいが、一般には水が好適に使用される。

また本発明で使用する硫酸または硫酸のアンモニウム塩としては、硫酸、硫酸アンモニウム、重硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウムなどを挙げることができ、なかでも硫酸アンモニウムが安価であり、目的とする触媒の再現性もよいので好適である。硫酸または硫酸のアンモニウム塩は水に不溶性の硫酸バナジルを形成させるうえで必要なものであるが、その使用量は、使用する5価のバナジウム化合物のバナジウム1グラム原子に対して、硫酸が1~2グラム原子になるような量が好適であり、2グラム原子より多くなる量で使用しても多く使用したことによる利点はない。

硫酸バリウムとしては、一般に比表面積10 m^2/g 以下で、平均粒径0.1~1.0 μ の沈降性硫酸バリウムが好適に使用される。

本発明の触媒の製法について詳しく説明する。

本発明においてバナジウムの原子価が5価のバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸、五酸化バナジウムなどを挙げることができ、なかでもメタバナジン酸アンモニウムが好適である。また還元性物質としては5価のバナジウム化合物を5価より小さい原子価(4価)に還元することができるものであればよく、例えばシュウ酸、クエン酸、酒石酸などの有機カルボン酸を挙げることができ、なかでもシュウ酸が好適である。

バナジウムの原子価が5価のバナジウム化合物を還元性物質および溶媒の存在下に還元してバナジウムの原子価を5価より小さい原子価に還元したバナジウム化合物の溶液を調製するにあたっては、例えば水の如き溶媒にメタバナジン酸アンモニウムの如き5価のバナジウム化合物を溶解させ、これにシュウ酸の如き還元性物質を加えて5価のバナジウム化合物を還元する方法で行っても、また還元性物質を溶媒に溶解させた溶液に5価のバ

バナジウム化合物の溶液に、硫酸または硫酸のアンモニウム塩、硫酸バリウムおよびチタン酸スラリーを混合する際の混合順序は、特に制限されることはなく、これらが一時的になった混合スラリーにすればよく、加える順序はいずれでもよい。この段階で重要な点は前記したように水溶性硫酸根の少ないチタン酸スラリーを用いることである。混合割合は、バナジウム化合物の溶液が水に不溶性の硫酸バナジル換算で0.5~35重量多、好ましくは1~10重量多、硫酸バリウムが25~95重量多、好ましくは35~70重量多、チタン酸スラリーが二酸化チタン(TiO_2)換算で1~65重量多、好ましくは20~50重量多の範囲になるように選択するのが適当である。また混合する場合、更に成形性、仕上り触媒の強度などを向上させるために、酸性白土、活性白土、ペントナイト等の粘土鉱物を、仕上り触媒に対して5~30重量多の量になるような割合で添加混合してもよい。

混合によって得られる混合スラリーのpHは、2~8、好ましくは3~7になるようにするのがよい。

混合によってバナジウム化合物の一部は、硫酸バリウムおよびチタン酸に吸着されるが、吸着量、吸着状態などは、スラリーのpHによって大きく影響されると推定され、スラリーのpHを調整すると、NOx除去活性が高く、SO₂酸化活性が低い高温特性のよい触媒を得るのがさらに容易になるのでスラリーのpHを前記範囲にするのが好適である。スラリーのpHは、一般にはpH調整剤を加えなくても前記範囲内に調整できるが、適当な酸またはアルカリを用いてpHを調整するのが適当である。pH調整剤としては焼成時に揮散するものが好ましく、酸としては塩酸の如き鉱酸、酢酸の如き有機酸などが使用できアルカリとしてはアンモニア、アンモニア水などやエタノールアミン、メチルアミンの如きアミン類が好適である。

混合したスラリーは、これを焼成してハニカム状、粒状などに成形した後乾燥し、次いで焼成しても、また乾燥した後成形して焼成してもよい。乾燥、焼成によって目的とする触媒が得られる。

乾燥は、一般に空気雰囲気下で90～200℃

および510⁻¹cmに特徴的な吸収ピークを有しており、ASTM 19-1400にバナジウム(IV)オキサイドサルフェイト(Vanadium(IV)Oxide Sulfate)として記載されている。触媒中の硫酸バナジル濃度が5重量%以下の場合には、940⁻¹cmおよび510⁻¹cmの赤外線吸収スペクトルは顕著ではないが、IRCAを用いて分析すると、バナジウムの原子価は4価であり、また触媒を水につけてもバナジウムの溶出がないことから、水に不溶性の硫酸バナジルと認められる。

また原料として使用したチタン酸スラリーのチタン酸は、触媒中でどのようなチタン化合物になっているかX線回折スペクトルなどでは十分明らかではないが、チタン酸と二酸化チタンを含む複雑なチタン化合物になっているのではないかと推定される。

【実施例】

各例において、NOx除去活性(初期活性)の試験は、9～12moenに脱粉した触媒12mlをステンレス製反応管に充填し、反応管に、NO 300

の濃度で水のような揮発成分がなくなる程度に行うのが適当である。

また焼成は、200～500℃、好ましくは350～450℃の温度で行うのが適当であり、焼成時間は一般には1～24時間、好ましくは3～16時間程度が適当である。また焼成雰囲気は特に制限されず、例えば亜硫酸ガス、アンモニア、水素気、窒素、酸素などいずれを含む雰囲気でもよいが、空気の如き酸素含有ガス雰囲気は経済的でもあり、また好適でもある。

焼成することによって原料として使用したバナジウム化合物は、水に不溶性の硫酸バナジル(β -VO₂)になるので、触媒中のバナジウム化合物としては水に不溶性の硫酸バナジル以外に他のバナジウム化合物はほとんど含まれていないが、少量(全バナジウム化合物の5重量%以下程度)であれば他のバナジウム化合物が含まれていても差支えない。なお水に不溶性の硫酸バナジル自体は、赤外線吸収スペクトルによると、水溶性硫酸バナジル(α -VO₂)には見られない940⁻¹cm

ppm, NH₃ 500ppm, SO₂ 800ppm, H₂O 10%, O₂ 5%および換りN₂からなるモデルガス(NH₃/NO=1、モル比)を、空間速度30000h⁻¹の流量で流し、320℃、350℃、380℃および410℃に保持し、24時間後、反応管入口および出口におけるガス中のNOx含有量を化学発光式NOx分析計で測定し、次式に従ってNOx除去率(%)を求める方法で行った。

$$\text{NOx除去率}(\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100$$

X₁ = 反応管入口におけるガス中のNOx濃度

X₂ = 反応管出口におけるガス中のNOx濃度

また各触媒とも初期におけるNOx除去活性を測定した後、380℃で、2000hrの耐久試験を行った。

またSO₂の酸化活性の試験は、前記モデルガスを前記と同様にして空間速度10000h⁻¹の流量で流し、350℃および380℃に保持し、72時間後、反応管入口および出口におけるガス中のSO₂およびSO₃濃度を分析、測定し、次式により

SO₂ 酸化率(%)を求める方法で行った。

$$\text{SO}_2 \text{ 酸化率} = \frac{Z}{Y} \times 100$$

Y = 反応管入口におけるガス中の SO₂ 濃度

Z = 反応管出口におけるガス中の SO₂ 濃度

また各例のチタン酸スラリー中の水溶性硫酸根(硫酸根)含有量(%)は、TiO₂(チタン酸を二酸化チタンに換算)1%に対する量であり、その含有量の測定はバリウムで固定する方法で行った。

実施例1

硫酸チタンの熱加水分解法で製造されたメタチタン酸の水スラリー(硫酸法で製造したメタチタン酸の水スラリー)を水洗して、水溶性硫酸根含有量3.2%のメタチタン酸水スラリー(TiO₂換算スラリー濃度25重量%)を準備した。

水6.4kg、メタバナジウム酸アンモニウム0.217kgを加えて70°Cに加熱し、攪拌下にシュウ酸(2水塩)0.351kgを徐々に加えてバナジウムを還元してバナジウム化合物の溶液を調製し、これに順次硫酸アンモニウム0.368kg、沈降性硫酸バ

pHは3.1であった。

触媒の比表面積は42ml/gであり、触媒性能試験結果は第1表および第2表に示す。

実施例3

実施例1において沈降性硫酸バリウム粉末の使用量およびメタチタン酸水スラリーの使用量をかえ、押出成形する前のペースト状物に、触媒中の酸性白土が15重量%になるように酸性白土を混練したほかは、実施例1と同様にして、水に不溶性の硫酸バナジル2.0重量%、硫酸バリウム65.7重量%、チタン化合物37.3重量%および酸性白土15.0重量%からなる触媒を製造した。なお混合スラリーのpHは3.3であった。

触媒の比表面積は67ml/gであり、触媒性能試験結果は第1表および第2表に示す。

実施例4

実施例1においてメタチタン酸水スラリーとして水溶性硫酸根含有量2.9%のメタチタン酸水スラリー(TiO₂換算スラリー濃度30重量%)を使用し、たほかは、実施例1と同様にして、水に不溶性の

リウム粉末5.4kgおよび先に準備したメタチタン酸水スラリーを二酸化チタン換算で4.4kg加えて混合し、pH3.5の混合スラリーを得た。

混合スラリーを攪拌下100°Cに加熱してペースト状にし、押出成形機で4mmφの棒状に成形し、空気雰囲気下150°Cで5時間乾燥した後、空気雰囲気下450°Cで4時間焼成して触媒を得た。

得られた触媒組成は、水に不溶性の硫酸バナジル2.0重量%、硫酸バリウム54.0重量%およびチタン化合物(TiO₂換算)44.0重量%からなり、触媒の比表面積は73ml/gであった。初期におけるNOx除去率およびSO₂酸化率を第1表に、また長期におけるNOx除去率を第2表に示す。

実施例2

実施例1において沈降性硫酸バリウム粉末の使用量およびメタチタン酸水スラリーの使用量をかえたほかは、実施例1と同様にして、水に不溶性の硫酸バナジル2.0重量%、硫酸バリウム70.0重量%およびチタン化合物(TiO₂換算)28.0重量%からなる触媒を製造した。なお混合スラリーの

硫酸バナジル2.0重量%、硫酸バリウム54.0重量%およびチタン化合物(TiO₂換算)44.0重量%からなる触媒を製造した。なお混合スラリーのpHは2.6であった。

触媒の比表面積は49ml/gであり、触媒性能試験結果は第1表および第2表に示す。

実施例5

実施例1においてメタチタン酸水スラリーとして水溶性硫酸根含有量0.5%のメタチタン酸水スラリー(TiO₂換算スラリー濃度30重量%)を使用したほかは、実施例1と同様にして、水に不溶性の硫酸バナジル2.0重量%、硫酸バリウム54.0重量%およびチタン化合物(TiO₂換算)44.0重量%からなる触媒を製造した。なお混合スラリーのpHは3.8であった。

触媒の比表面積は68ml/gであり、触媒性能試験結果は第1表および第2表に示す。

実施例6

実施例1において混合スラリーのpH3.5を希フッモニア水で低下してpH6.5にしたほかは、実

実施例1と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量部、硫酸バリウム 5.4.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 4.4.0 重量部からなる触媒を製造した。

触媒の比表面積は 75 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 1 表および第 2 表に示す。

実施例 7

実施例 1 において混合スラリーの pH 3.5 モノエタノールアミンを添加して pH 6.0 にしたほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量部、硫酸バリウム 5.4.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 4.4.0 重量部からなる触媒を製造した。

触媒の比表面積は 74 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 1 表および第 2 表に示す。

比較例 1

実施例 1 においてメタチタン酸水スラリーを使用しなかったほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 7.5 重量部および硫酸バリウム 9.2.5 重量部からなる触媒を製造した。なお

触媒の比表面積は 4.8 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 3 表および第 4 表に示す。

比較例 4

実施例 1 のメタチタン酸水スラリーのかわりに、水溶性硫酸根含有量 6.5 重量部のメタチタン酸水スラリー (TiO₂ 換算スラリー濃度 3.0 重量部) を使用したほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量部、硫酸バリウム 5.4.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 4.4.0 重量部からなる触媒を製造した。なお混合スラリーの pH は 2.2 であった。

触媒の比表面積は 4.3 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 3 表および第 4 表に示す。

比較例 5

実施例 1 においてバナジウム化合物の溶液に、硫酸アンモニウムとメタチタン酸水スラリーを混合して 120°C で乾燥させた後、沈降性硫酸バリウム粉末および少量の水を加えてペースト状にし、これを押出成形機で成形したほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量

混合スラリーの pH は 1.5 であった。

触媒の比表面積は 5 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 3 表および第 4 表に示す。

比較例 2

実施例 1 において硫酸バリウム粉末を使用しなかったほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 9.8.0 重量部からなる触媒を製造した。なお混合スラリーの pH は 3.4 であった。

触媒の比表面積は 8.9 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 3 表および第 4 表に示す。

比較例 3

実施例 1 と同様の水溶性硫酸根含有量 3.2 重量部のメタチタン酸水スラリーを空気雰囲気下 120°C で 6 時間乾燥したチタン酸を、メタチタン酸水スラリーのかわりに混合したほかは、実施例 1 と同様に、水に不溶性の硫酸バナジル 2.0 重量部、硫酸バリウム 5.4.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 4.4.0 重量部からなる触媒を製造した。なお混合スラリーの pH は 3.4 であった。

硫酸バリウム 5.4.0 重量部およびチタン化合物 (TiO₂ 換算) 4.4.0 重量部からなる触媒を製造した。

触媒の比表面積は 5.5 ml/g であり、触媒性能試験結果は第 3 表および第 4 表に示す。

第 1 表

| 例 | 初期NOx除去率(%) | | | | | 80% 脱化率(%) | |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | 320°C | 350°C | 380°C | 410°C | 440°C | 550°C | 580°C |
| 1 | 87 | 93 | 96 | 97 | | 0.6 | 1.2 |
| 2 | 83 | 91 | 94 | 94 | | 0.7 | 1.3 |
| 3 | 85 | 93 | 96 | 97 | | 0.6 | 1.3 |
| 4 | 79 | 91 | 96 | 96 | | 1.0 | 2.1 |
| 5 | 81 | 90 | 95 | 95 | | 0.4 | 0.7 |
| 6 | 86 | 92 | 96 | 97 | | 0.4 | 0.9 |
| 7 | 87 | 93 | 94 | 97 | | 0.4 | 0.8 |

第 3 表

| 例 | 初期NOx除去率(%) | | | | 80% 脱化率(%) | |
|---|-------------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | 320°C | 350°C | 380°C | 410°C | 550°C | 580°C |
| 1 | 75 | 80 | 75 | 65 | 2.1 | 4.0 |
| 2 | 88 | 95 | 97 | 98 | 0.6 | 1.2 |
| 3 | 84 | 91 | 93 | 92 | 0.8 | 1.5 |
| 4 | 77 | 89 | 92 | 93 | 1.6 | 3.0 |
| 5 | 87 | 93 | 96 | 96 | 0.7 | 1.4 |

第 2 表

| 例 | 各経過時間におけるNOx除去率(%) | | | | | 80% 脱化率(%) | |
|---|--------------------|-------|--------|--------|--------|------------|-------|
| | 初期 | 500時間 | 1000時間 | 1500時間 | 2000時間 | 550°C | 580°C |
| 1 | 96 | 95 | 94 | 94 | 94 | | |
| 2 | 94 | 92 | 91 | 91 | 91 | | |
| 3 | 96 | 95 | 94 | 94 | 94 | | |
| 4 | 96 | 94 | 93 | 93 | 93 | | |
| 5 | 95 | 93 | 92 | 92 | 92 | | |
| 6 | 96 | 95 | 95 | 95 | 95 | | |
| 7 | 96 | 95 | 96 | 95 | 95 | | |

380°C, 空流速30000hr⁻¹

第 4 表

| 例 | 各経過時間におけるNOx除去率(%) | | | | | 80% 脱化率(%) | |
|---|--------------------|-------|--------|--------|--------|------------|-------|
| | 初期 | 500時間 | 1000時間 | 1500時間 | 2000時間 | 550°C | 580°C |
| 1 | 75 | 73 | 72 | 72 | 72 | | |
| 2 | 97 | 89 | 85 | 81 | 78 | | |
| 3 | 92 | 86 | 85 | 83 | 82 | | |
| 4 | 92 | 90 | 90 | 89 | 89 | | |
| 5 | 96 | 87 | 84 | 80 | 78 | | |

380°C, 空流速30000hr⁻¹

(発明の効果)

実施例および比較例から明らかであるように、本発明によって得られる触媒は、高温においてもNOx除去活性を長期にわたって安定して高く維持することができ、SO₂酸化活性も低く、さらには単位時間当りの排ガス処理能力も高いという特長を有している。また本発明によると、一度焼成するだけで耐久性のある触媒が得られ、触媒原料としても特に高価なものを必要としない利点がある。

これに対してチタン酸スラリーを使用しないで製造したチタン化合物を含まない触媒(比較例1)は、長期でもNOx除去活性は安定しているが初期および長期ともNOx除去活性が低く、SO₂酸化活性も大きい。また硫酸バリウムを使用しないで製造した硫酸バリウムを含まない触媒(比較例2)は、初期におけるNOx除去活性が高く、SO₂酸化活性も低い、長期におけるNOx除去活性が悪い。

またチタン酸スラリーにかえてチタン酸粉末を使用して製造した触媒(比較例3)は、長期にかけ

るNOx除去活性が低い。

またチタン酸スラリーとして水溶性硫酸根含有量の高いものを使用した触媒(比較例4)は、SO₂酸化活性が大きい。またバナジウム化合物の溶液にチタン酸スラリーを混合し、乾燥させた後、硫酸バリウムを混合して製造した触媒(比較例5)は、長期におけるNOx除去活性が低い。

特許出願人 宇部興産株式会社